

Elementi 2. i 3. prijelazne serije

Seminar iz anorganske kemije 2

Zadatak 1.

- Cirkonij reagira s β -diketonima dajući različite produkte ovisno o uvjetima pripreve. Koordinacijski broj metala kreće se od 6 do 8. Reakcijom $ZrOCl_2$ i pentan-2,4-diona uz dodatak vodene otopine natrijevog karbonata nastaje kompleks **A** u kojem je koordinacijski broj metala 8. Kada reagiraju tetrahalogenid cirkonija i pentan-2,4-dion u eterskoj otopini uz zagrijavanje, nastaje kompleks **B** u kojem je koordinacijski broj metala 6. Ako se reakcija provodi u benzenu nastaje kompleks **C** čiju strukturnu formulu možemo opisati kao deformiranu pentagonsku bipiramidu. Kemijskom analizom je ustanovljeno da kompleks **A** ne sadrži klor, dok kompleks **B** sadrži 19,68% klora, a kompleks **C** 8,37% klora. Infracrveni spektar kompleksa **B** upućuje da se radi o *cis*-konfiguraciji.

- Napišite molekulske i nacrtajte strukturne formule kompleksa **A**, **B** i **C**.
- Napišite jednađbe reakcija dobivanja kompleksa **A**, **B** i **C**.
- Zašto se kod dobivanja kompleksa **A** u reakcijsku smjesu dodaje natrijev karbonat?

Zadatak 2.

- Vodena otopina hafnilovog klorida oktahidrata, kalijevog oksalata monohidrata i oksalne kiseline dihidrata zagrije se do vrenja. Stajanjem iz otopine kristalizira produkt koji se odfiltrira i ispere etanolom. Sastav kompleksa odredi se na osnovi rezultata kemijske analize: 0,1285 g uzorka razgradi se dodatkom amonijaka i nastali hidratizirani hafnijev(IV) oksid se izžari do konstantne mase pri čemu nastaje 0,0348 g HfO_2 . Druga odvaga uzorka, 0,2413 g, se zagrije s razrijeđenom sumpornom kiselinom i titrira 0,2000 mol dm^{-3} otopinom kalijevog permanganata. Utrošak iznosi 2,5 mL. Termogravimetrijskom analizom je ustanovljeno da 0,2146 g uzorka zagrijavanjem pri 100 °C gubi na masi 0,0249 g. Sadržaj kalija odredi se iz razlike do 100%.

- Napišite formulu kompleksa te ga nazovite po pravilima anorganske nomenklature.
- Napišite jednadžbu reakcije dobivanja kompleksa kao i reakcije pri kemijskoj analizi.
- Nacrtajte strukturnu formulu kompleksa.

Zadatak 3.

- Kompleksni karbid rutenija, u čiji sastav osim karbidnog iona ulaze i CO skupine, kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima jedinične ćelije: $a = 1645 \text{ pm}$, $b = 1427 \text{ pm}$, $c = 2083 \text{ pm}$, $\beta = 91,36^\circ$ i $Z = 8$, a gustoća je $2,548 \text{ g cm}^{-3}$. Kemijskom analizom je ustanovljeno da sadrži 44,82% CO, 53,90% Ru, a razlika do 100% odgovara sadržaju ugljika iz karbidnog iona koji se nalazi u središtu kvadratne piramide. Napišite molekulsku i strukturnu formulu spoja.

Zadatak 4.

- Reakcijom kalijevog heksakloroiridata(III) u dušično kiseloj otopini uz dodatak vodene otopine tetrabutilamonijevog tiocianata nastaje jedan od heteroleptičkih tiocianatnih kompleksa iridija(III). Rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da kristalizira s parametrima jedinične ćelije $a = 1751,3 \text{ pm}$, $b = 3260,7 \text{ pm}$, $c = 2366,1 \text{ pm}$, $\beta = 94,76^\circ$, $Z = 8$ i gustoće $1,25 \text{ g cm}^{-3}$. Izračunajte molarnu masu kompleksa.
- Kompleks je podvrgnut kemijskoj analizi: 0,1269 g uzorka obrađeno je bromnom vodom i u dobivenu otopinu dodana je otopina barijevog klorida. Dobiveno je 0,13988 g barijevog sulfata. U filtrat, u kojem je iridij prethodno oksidiran, dodan je kalijev hidroksid i smjesa zagrijavana pri temperaturi vrenja što je dovelo do nastanka tamnoplavog hidroksida iridija(IV). Talog je ofiltriran, osušen i vagnut te je masa iznosila 0,02602 g. Tamnoplavi hidroksid iridija netopljiv je u kiselinama, osim HCl, a ako se zagrijava u struji CO_2 daje crni IrO_2 .

- Komplex sadrži 8,58% vodika. Ukupan sadržaj dušika u kompleksu iznosi 9,94%, a ugljika 51,15%. Napišite jednadžbu dobivanja kompleksa iridija. Nacrtajte njegovu strukturnu formulu vodeći računa o činjenici da se jedan tiocianatni ligand razlikuje po načinu vezanja na iridij. Navedite primjer homoleptičkog tiocianatnog kompleksa prijelaznih metala. Objasnite pojmove homoleptički i heteroleptički kompleksi.

Zadatak 5.

- Pentafluoridi rutenija, osmija, rodija i iridija su izomorfne supstancije. Krioskopska mjerenja su pokazala da je molarna masa pentafluorida rodija $791,76 \text{ g mol}^{-1}$. To je tamnocrvena, paramagnetična čvrsta supstancija s magnetskim momentom od 2,93 B.M. Napišite molekulsku formulu pentafluorida rodija i nacrtajte njegovu strukturnu formulu. Objasnite opaženi paramagnetizam.

Zadatak 6.

- Napišite formulu kiseline koja nastaje otapanjem platine u zlatotopci.
- Napišite formulu kalijeve soli te kiseline koja kristalizira u kubičnom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 973 \text{ pm}$ i gustoćom $3,51 \text{ gcm}^{-3}$. Izračunajte broj formulskih jedinki u elementarnoj ćeliji.

Zadatak 7.

- Reakcijom vodene otopine uranilovog perklorata sa suviškom benzojeve kiseline i uz dodatak natrijevog hidroksida nastaje žuta supstancija koja kristalizira u rompskom sustavu s parametrima jedinične ćelije $a = 938,7 \text{ pm}$, $b = 957,6 \text{ pm}$, $c = 2649,1 \text{ pm}$, $Z = 4$ gustoće $1,93 \text{ gcm}^{-3}$. Kompleks kristalizira kao dihidrat. Napišite jednadžbu reakcije i nacrtajte strukturnu formulu kompleksnog spoja vodeći računa da su didentatni ligandi vezani na uranilov ion u ekvatorijalnoj ravnini.

- Kompleks anolognog sastava s acetatom kao ligandom nastaje u reakciji uranilov nitrata dihidrata (1 mol) i natrijevog acetata (3 mol), a kristalizira u kubičnom sustavu. Krioskopskim mjerenjem je ustanovljeno da je molarna masa kompleksa 506 g mol^{-1} , a kemijskom analizom da osim urana, ugljika, vodika i kisika, spoj sadrži 4,89% natrija. Napišite molekulsku formulu kompleksa.

Zadatak 8.

- Reakcijom elementarnog urana i tekućeg dušikovog(IV) oksida u acetonitrilu uz zagrijavanje nastaje adukt uranilovog nitrata, koji zagrijavanjem daje bezvodni uranilov nitrat. Napišite jednadžbu reakcije i nacrtajte strukturnu formulu produkta. Uranilov nitrat može se dobiti i reakcijom urana s razrijeđenom ili koncentriranom ili „dimećom” dušičnom kiselinom. Produkti reakcija razlikuju se u sadržaju kristalne vode. Napišite jednadžbe reakcija i pretpostavite strukturnu formulu produkta ako znate da osim didentatno vezanog nitratnog iona u koordinacijsku sferu metala ulaze i dvije molekule vode u ekvatorijalnoj ravnini. Što je „dimeća” dušična kiselina? Objasnite razliku između uranilovog kationa i MO_2^{2+} kationa gdje je M metal 6. skupine elemenata.